

<https://doi.org/10.15255/KUI.2020.042>

KUI-36/2020

Pregledni rad

Prispjelo 29. svibnja 2020.

Prihvaćeno 2. srpnja 2020.

Znanstveno-istraživačka djelatnost Zavoda za opću i anorgansku kemiju u razdoblju 2010. – 2020.

I. Škugor Rončević, N. Vladislavić, Z. Grubač, S. Brinić i M. Buzuk*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International LicenseZavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu,
Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split

Sažetak

Od utemeljenja Zavoda, akademske godine 1961./62., njegova znanstveno-istraživačka djelatnost bila je usmjerena na elektrokemijska istraživanja metala, pojavu pasiviteta i inhibiciju korozije. Kasnije, ponajprije primjenom elektrokemijskih metoda, proučavaju se fenomeni na granici faza metal | anodni sloj | elektrolitna otopina koji su od značaja za kemijske izvore struje i poluvodičke sustave. Tijekom posljednjih deset godina istraživanja se usmjeravaju u dva smjera: i) ispitivanje utjecaja legirajućih elemenata na dizajn otpornih materijala i biofunkcionalizacija površine biorazgradljivih i biokompatibilnih metalnih implantata; ii) modifikaciju elektroda i njihovih površina u svrhu razvoja novih elektroanalitičkih metoda za određivanje teških metala i biomolekula.

Ključne riječi

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, elektrokemija, korozija, materijali, elektroanalitika

1. Uvod

Znanstveno-istraživački rad Zavoda za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, po njegovom je osnutku, najprije bio usmjeren na istraživanje ponašanja metala elektrokemijskim metodama. S obzirom na razvoj visokih tehnologija i novih materijala ispitivanja su usmjerena na proučavanje fazne granice metal | anodni sloj | elektrolit. Od samih početaka rada Zavoda pa sve do danas postoji čvrsta znanstveno-istraživačka suradnja sa Zavodom za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Ta suradnja otpočela je izradom doktorske disertacije prof. dr. sc. Stjepana Lipanovića pod mentorstvom prof. dr. sc. Branka Lovrečeka a nastavila se suradnjom s prof. dr. sc. Mirjanom Metikoš-Huković, koja je bila mentor pri izradi doktorske disertacije prof. dr. sc. Slobodana Brinića te magistarskog rada i doktorske disertacije prof. dr. sc. Zorana Grubača. U novije vrijeme, znanstveni interes proširuje se i na područje razvoja i primjene elektrokemijskih senzora, kao i biorazgradljivih i biokompatibilnih metalnih implantata, što je rezultiralo doktorskim disertacijama izv. prof. dr. sc. Marija Buzuka i doc. dr. sc. Nives Vladislavić (pod mentorstvom prof. dr. sc. Slobodana Brinića) te doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević (pod mentorstvom prof. dr. sc. Zorana Grubača). Današnja istraživanja provode se u skladu sa Znanstvenom strategijom Kemijsko-tehnološkog fakulteta i to kroz teme: "Istraživanje i razvoj anorganskih i organskih materijala i njihovih kompozita za primjenu u elektroanalizi, zaštiti od korozije te konverziji i pohrani električne energije" i "Razvoj i ispitivanje novih elektrokemijskih senzora".

2. Znanstvena istraživanja na Zavodu za opću i anorgansku kemiju

U posljednjih deset godina djelatnici Zavoda bili su voditelji znanstvenih projekata:

- 2010. – 2011. bilateralni hrvatsko-slovenski projekt "Bioinženjerski metalni materijali i funkcionalne prevlake za medicinsku primjenu", Ministarstvo znanosti i obrazovanja (MZO),
- 2017. – 2018. projekt "Alternativni izvori energije: Vodik kao gorivo – novi katalizatori za njegovo dobivanje", Zaklada HAZU.

Kao suradnici sudjelovali su na znanstvenom projektu:

- 2007. – 2013. projekt 125-0982904-2932 "Novi materijali i katalizatori za održive tehnologije", MZO, glavnog istraživača prof. dr. sc. Mirjane Metikoš-Huković s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

U proteklih 10 godina djelatnici Zavoda objavili su 36 znanstvenih radova u časopisima indeksiranim u bazi podataka WoS te 38 znanstvenih radova u časopisima indeksiranim u bazi podataka Scopus. Sudjelovali su priopćenjima na 10 međunarodnih i 10 nacionalnih znanstvenih skupova. Pod njihovim mentorstvom obranjene su tri doktorske disertacije. Recenzirali su znanstvene radove za eminentne časopise (*Corrosion Science*, *Electrochimica Acta*, *Journal of Molecular Liquids*, *Sensors*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, itd.).

Djelatnici Zavoda sudjeluju u stručnim poslovima izrade ekspertiza za potrebe gospodarstva, poput određivanja kapaciteta žrtvovanih anoda u okviru analiza ispitnog laboratorija Hrvatskog registra brodova.

* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk
e-pošta: buzuk@ktf-split.hr

Članovi su međunarodnih udruženja (*International Society of Electrochemistry*) i nacionalnih društava i udruga (*Hrvatsko kemijsko društvo*, *Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa*) te Alumni udruge Fakulteta (AMACTF).

2.1. Modifikacija površine

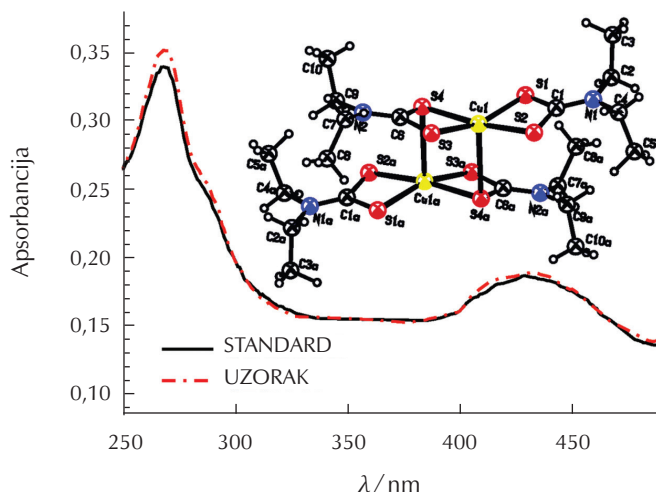
Projekt "Novi materijali i katalizatori za održive tehnologije" voditeljice prof. dr. sc. Mirjane Metikoš-Huković iz Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu te intenzivna suradnja s njom odredio je smjer istraživanja prof. dr. sc. Zorana Grubača i doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević u proteklih 10 godina. Istraživanja su bila usmjerena na nekoliko tema.

2.1.1. Utjecaj legirajućih elemenata na dizajn korozijski otpornih materijala

Metodom atomskog raspršivanja čistog Al i čistog Mo priređene su amorfne Al-Mo legure. Otpornost tih tzv. aluminijevih čelika prema koroziji istraživana je *in situ* u otopini HCl voltametrijskim metodama i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije te uspoređena s otpornošću čistih metala. Metoda difrakcije X-zraka primijenjena na uzorcima prije i nakon njihova izlaganja elektrolitu pokazala je da su filmovi formirani na Al-Mo legurama koje sadrže od 20 do 55 at.% Mo u potpunosti amorfni. Svi istraživani uzorci priređeni metodom atomskog raspršivanja pokazuju poboljšanu korozijsku otpornost uslijed formiranja pasivnog filma na površini. Korozijska otpornost im raste s porastom udjela Mo u leguri. Fizikalno značajne impedancijske parametara dobivenih matematičkim usklađivanjem s odgovarajućim električnim ekvivalentnim krugom povezano je sa specifičnim kinetičkim modelom: poljem potpomognutom migracijom anionskih vakancija i relaksacijom gustoće nosilaca naboja na granici faza film | elektrolit. Mehanizam loma pasivnosti razmatran je primjenom modela točkastog naboja (*Point Defect Model*) i modela interakcije otopljene tvari i vakancija (*Solute-Vacancy Interaction Model*).¹

Zbog dobrih termičkih i mehaničkih svojstava, dobre kemijske stabilnosti i otpornosti prema erozijskoj koroziji i biokoroziji u morskoj vodi, bakar-nikal legure rabe se u pomorskom inženjerstvu i desalinizacijskoj tehnologiji za izradu izmjenjivača topline i cjevovoda.² Korozijska otpornost Cu-Ni legura pripisuje se površinskom zaštitnom sloju sastavljenom uglavnom od tankog, snažno prianjajućeg unutarnjeg Cu₂O sloja, koji ostvaruje kontakt s otopinom kroz vanjski, debeli porozni sloj Cu(II) hidroksida/oksida. Nikal iz legure čvrstofaznom reakcijom izdvaja se u Cu₂O sloj i modificiranjem njegove strukture snižava brzinu korozije legure. Korozijska otpornost bakar-nikal legura poboljšava se povećanjem udjela nikla u leguri ili dodatkom specifičnih organskih molekula koje djeluju kao korozijski inhibitori. U istraživanjima je studiran i utjecaj koncentracije nikla (10 – 40 at.% Ni) kao i utjecaj natrijeva dietilditiokarbamata (NaEt₂dtc) na koroziju Cu i Cu legura u 3,5 % otopini NaCl.

Studiran je i utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na elektrokemijsku koroziju Cu i Cu-Ni legura injektiranjem elektrolita



Slika 1 – UV-Vis spektri: alkoholne otopine [Cu(Et₂dtc)₂] kompleksa (—) i alkoholne otopine kompleksa ekstrahirano sa bakrene pločice zaštićene Et₂dtc površinskim filmom (---). Detalj: molekulska struktura kompleksa [Cu(Et₂dtc)₂]

Fig. 1 – UV-Vis absorption spectra: of the alcoholic solution of [Cu(Et₂dtc)₂] complex (—), and the alcoholic solution of complex extracted from a copper plate protected by an Et₂dtc surface film (---). Detail: The molecular structure of the complex of [Cu(Et₂dtc)₂]

na površinu elektrode. Doneseni su zaključci o mehanizmima anodne i katodne reakcije, stanju površine te djelotvornosti NaEt₂dtc kao inhibitora korozije.³ Pasivirane površine Cu-30Ni i Cu-40Ni osjetljive su na jamičastu (*pitting*) koroziju u prisutnosti Cl⁻ iona te su na kraju polarizacijskog eksperimenta na površini uočljive rupice.⁴

Pri istim uvjetima provedena su i elektrokemijska impedancijska mjerenja (EIS) u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Dobiveni impedancijski spektri analizirani su primjenom električkog ekvivalentnog kruga s tri vremenske konstante koje su pripisane granici faza film | elektrolit, površinskom filmu i difuzijskom procesu. Hidrodinamički uvjeti značajno utječu na vrijednosti impedancijskih parametara određenih matematičkim usklađivanjem. Podatci dobiveni u području niskih frekvencija upotrijebljeni su za određivanje koncentracija difundirajućih vrsta kroz zaštitni film, dok je iz vrijednosti polarizacijskog otpora određena zaštitna djelotvornost Et₂dtc površinskog filma.³ Prethodno stvoreni kompleksi Cu(Et₂dtc)₂ i Ni(Et₂dtc)₂ na površini legure djelotvorno je štite (80 – 90 %) od korozije. U uvjetima mirujućeg elektrolita korozijska otpornost raste s porastom sadržaja Ni u leguri i s porastom vremena imerzije. Injektiranjem elektrolita na površinu legure korozijska otpornost zaštićenih Cu-Ni uzoraka sa sadržajem Ni ≥ 20 at.% smanjuje se tijekom imerzije zbog niske adhezije Ni(Et₂dtc)₂ kompleksa na površini legure. Svakako, korozijski otpor je jedan red veličine viši od otpora određenog na nezaštićenim uzorcima pod istim uvjetima. U uvjetima injektiranja elektrolita, tj. u turbulentnom elektrolitu, nezaštićena i zaštićena Cu10Ni legura pokazuje najvišu korozijsku otpornost u odnosu na druge istraživane legure zbog specifičnih strukturnih svojstava granice faza površinski film | elektrolit. Površinski film

Et₂dtc dobar je korozijski inhibitor za Cu-Ni legure upotrijebljene u pomorstvu pod različitim hidrodinamičkim uvjetima s izvrsnom djelotvornošću zaštite u otvorenim sustavima.⁵

Elektrokemijski potpomognuta modifikacija površine dušikova austenitnog nehrđajućeg čelika (ASS N25) uspješno je primijenjena za poboljšanje barijernih svojstava pasivnog filma u otopinama kloridnih iona. Kemijski sastav, elektronska i barijerna svojstva površinskog filma prije i nakon elektrokemijske obrade ispitivani su rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) i EIS-om. Izvrsna korozijska otpornost (kako prema jamičastoj tako i prema općoj koroziji) modificirane površine dušikova čelika raspravljana je prema Mott-Schottkyjevoj analizi međufaznog kapaciteta sloja prostornog naboja i rezultata EIS-a.

Superiorni otpor modificirane površine prema jamičastoj koroziji u usporedbi s kontrolnom površinom pripisan je modifikaciji elektronskih svojstava pasivnog filma, kroz promjenu tipa poluvodljivosti (iz *n*-tipa u *p*-tip) u području osjetljivom na jamičastu koroziju. To je posljedica obogaćivanja elektrokemijski formiranog pasivnog filma s Cr(VI) vrstama (potvrđeno XPS analizom), što rezultira "zamjenom" kisikovih vakancija (odgovornih za početak nastajanja jamica) metalnim vakancijama. Rezultirajući oksidni sloj je poluvodič *p*-tipa i samim tim je otporan prema jamičastoj koroziji. Druga korisna posljedica elektrokemijske pasivnosti je poboljšanje otpornosti površine prema općoj koroziji.⁶

Pasivnost dušikova austenitnog nehrđajućeg čelika (ASS N25) istraživana je i uspoređena AISI 316L čelikom. Pokazano je da eksperimentalno utvrđeni anodni pasivacijski vrh u potenciodinamičkim krivuljama predstavlja ne samo oksidaciju metalnog supstrata nego i elektrokemijsku oksidaciju vodika apsorbiranog u čeliku tijekom katodne preobrade.

Formiranje i rast oksidnog filma povezani su s defektima kisikovih i kationskih vakancija, koji djeluju kao donorski i akceptorski nivoi. Određene su numeričke vrijednosti standardne konstante brzine i koeficijenta prijenosa za stvaranje kationskih vakancija, fluks kisikovih vakancija kroz oksidni sloj te difuzijski koeficijent za kisikove vakancije.

Mott-Schottkyjev prikaz dobiven za oba austenitna nehrđajuća čelika predstavlja i *p*-tip i *n*-tip elektronskog ponašanja uzrokovanih ionizacijom akceptorskih i donorskih nivoa koje se zbiva tijekom polarizacije elektroda. Legiranje austenitnog nehrđajućeg čelika dušikom povećava njegovu mikrostrukturnu homogenost i značajno modificira elektronsku strukturu pasivnog filma, koja postaje manje neuredna u usporedbi s onom za AISI 316L čelik. Pad gustoće defakata za jedan red veličine dovodi do povećanja korozijske otpornosti dušikova čelika koja je sada blizu 1 MΩ cm.^{2,7}

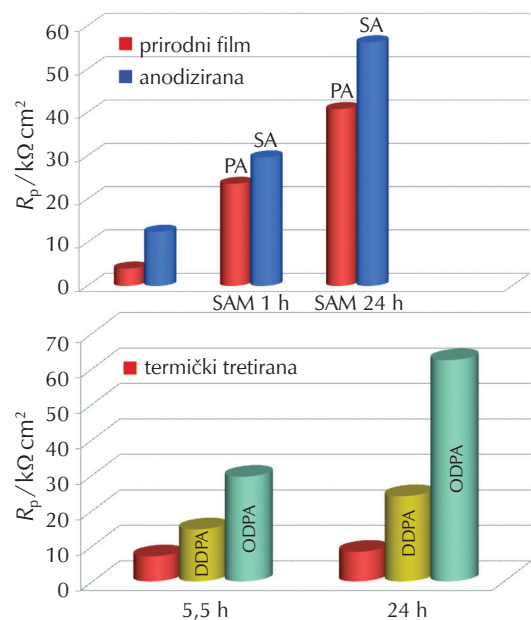
2.1.2. Metalni implantati: biofunkcionalizacija površine

Razvoj biorazgradljivih i biokompatibilnih metalnih implantata složen je zadatak budući da zahtijeva poznavanje njihovih mehaničkih, elektrokemijskih i medicinskih

svojstava. Magnezij i magnezijeve legure, kao potencijalni materijali za izradu biorazgradljivih implantata, imaju mnoge prednosti u odnosu na druge metalne, polimerne i keramičke biorazgradljive materijale: i) magnezij je esencijalni element prisutan u visokim koncentracijama u ljudskom organizmu; ii) mehanička svojstva magnezija i magnezijevih legura slična su svojstvima ljudskih kostiju. Nažalost, magnezij i njegove legure u agresivnom biološkom okolišu tkivnih tekućina korodiraju velikom brzinom u razvijanje vodika (stvaranje plinskih džepova), uzrokujući gubitak mehaničkog integriteta implantata prije zacjeljenja tkiva. Svrha istraživanja bila je modifikacija površine magnezijevih implantata biokompatibilnim prevlakama, koje usporavaju degradaciju implantata i omogućuju izlučivanje iz organizma nastalih produkata degradacije ne narušavajući funkcionalnost (biokompatibilnog) implantata. Površina Mg-implantata modificirana je biokompatibilnim: a) samoorganizirajućim filmovima (SAM) palmitinske (PA) i stearinske (SA) kiseline^{8,9} te dodecilsulfonske (DDPA) i oktadecilsulfonske kiseline (ODPA),¹⁰ b) površinskim slojem hidroksiapatita (HAP)¹¹⁻¹³ i c) polipirolnim filmom (PPy).¹⁴

In vitro istraživanja sustava implantat | film | fiziološka otopina provedena su elektrokemijskim tehnikama u fiziološkoj otopini. Za karakterizaciju SAM filmova primijenjeni su određivanje kuta močenja, FTIR spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija i impedancijska spektroskopija.

Uzorci magnezijevih AZ91D legura s prirodnim oksidnim filmom potenciostatski su oksidirani u alkalnoj otopini boratnog pufera. I prirodni i potenciostatski formirani oksidni filmovi modificirani su SAM-ovima karboksilnih kiselina (PA ili SA). Anodizacija Mg legure u odabranoj alkalnoj otopini znatno snižava brzinu degradacije (≈70 %) u fiziološkoj



Slika 2 – Polarizacijski otpor AZ91D legure u ovisnosti o načinu modifikacije površine i duljini trajanja termičkog tretmana

Fig. 2 – Polarisation resistance of the AZ91D alloy depending on the surface modification method and duration of the thermal treatment

otopini. Formirani anodni oksidni film odličan je promotor za proces kemisorpcijske karboksilnih kiselina. FTIR mjerenjima otkrivena je disocijativna adsorpcija karboksilnih kiselina: karboksilat anion tvori bidentantnu premošćujuću vezu sa supstratom. Korozijska otpornost anodnih filmova formiranih u alkalnoj otopini borata/tetraborata objašnjena je dvoslojnom strukturom površinskog filma. Tijekom procesa samoorganiziranja formirani su PA i SA dobro uređeni gusto složeni SAM-ovi. Oni jako dobro štite uzorke Mg legura od degradacije u fiziološkoj otopini. Prema EIS rezultatima djelotvornost zaštite je veća od 90 %.^{8,9}

U slučaju funkcionalizacije površine AZ91D legure samoorganizirajućim filmovima DDDPA i ODDPA termičko tretiranje uzoraka legure modificirane istraživanim fosfonskim kiselinama rezultira značajnim sniženjem korozijske gustoće struje i porastom polarizacijskog otpora R_p , što je posljedica kemijskih veza između fosfonatne skupine i Mg supstrata. FTIR i XPS mjerenja primijenjena su za određivanje strukturnih svojstava i načina vezivanja organskih molekula na površinu legure. Određivanje kuta močenja alkilfosfonatnih SAM filmova ukazuje na njihovu hidrofobnost koja je posljedica nekoliko faktora koji uključuju dobro uređene i gusto složene monoslojeve, hidrofobnost terminalnih metilnih skupina orijentiranih prema vani te van der Waalsove interakcije između alkilnih lanaca.¹⁰

Drugi važan tip biomaterijala je HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) zbog svoje strukturne i kemijske sličnosti s mineralnim komponentama prirodne kosti. Njegove glavne značajke su Ca/P molni odnos 1,67, visoka stabilnost i niska topljivost (među kalcijevim ortofosfatima HAP je najstabilniji i najmanje topljiv). Zbog toga je njegova bioresorpcijska kinetika vrlo spora, pa se implantati od kalciniranog HAP-a visoke kristalnosti mogu naći godinama nakon ugradnje u prividno nepromijenjenom obliku. U našem radu HAP prevlaka formirana je na magnezijevoj AZ91D leguri. Kemijski sastav i morfologija formirane prevlake istraživana je primjenom tehnika SEM, EDS i FTIR, dok su barijerna svojstva istraživana primjenom EIS i voltametrijskih tehnika. Biokompatibilna HAP prevlaka na Mg leguri priređena je u dva stupnja: i) prvi stupanj je katodna depozicija kalcijevog hidrogenfosfata dihidrata iz elektrolita koji sadrži Ca^{2+} i H_2PO_4^- , pH 5, u području potencijala koji odgovara redukciji H_2PO_4^- ; ii) u drugom stupnju CaHPO_4 je pretvoren u HAP sličan kostima kiselo-baznom reakcijom. Kronoamperometrijski eksperimenti pokazali su da se formiranje CaHPO_4 odvija trenutnom nukleacijom i 3D mehanizmom rasta pod difuzijskom kontrolom. Numeričke vrijednosti karakterističnih kinetičkih parametara (površinski koeficijent difuzije D_m , koeficijent difuzije unutar difuzijskog sloja D_s , gustoća aktivnih nukleacijskih mjesta N , konstanta eksperimenta k) određene su primjenom analitičkih izraza za navedeni nukleacijski model. SEM snimke pokazale su da CaP prevlaka pokazuje igličastu dendritnu strukturu. Prema rezultatima EDS analize Ca/P atomski odnos prevlake ukazuje na to da prevlaka odgovara kalcijem osiromašenom HAP-u. Sve karakteristične kemijske skupine za takav tip prevlake potvrđene su FTIR tehnikom. Djelotvornost zaštite prevlake raste s vremenom elektrodepozicije.^{11,13}

Osim na AZ91D leguri, nukleacija HAP-a studirana je i na staklastom ugljiku (GC). Utvrđeno je da se odvija po modelu 3D progresivne nukleacije. Odstupanja od teorijskih

krivulja pripisana su blokiranju površine elektrodepozitom i pratećim katodnim reakcijama, najvjerojatnije redukcijom vode.¹²

Reaktivna površina Mg legure zaštićena je netoksičnim biokompatibilnim filmom polipirola (PPy) sintetiziranim elektrokemijskom oksidacijom iz vodene otopine natrijeva salicilata. Salicilatni ioni sprječavaju otapanje Mg i djeluju kao medijator pri prijenosu elektrona tijekom nukleacije, formiranja i rasta PPy filma na površini legure. Kinetika polimerizacije pirola kao i korozijska otpornost Mg legure s PPy filmom studirane su u Hanksovoj otopini voltametrijskim i EIS tehnikama. Korozijska otpornost Mg legura zaštićenih filmom PPy veća je od otpornosti nezaštićenih legura čak i nakon sedam dana imerzije.¹⁴

CoCrMo legura postala je jedan od najvažnijih nosivih materijala u ortopediji. Utjecaj legirajućih elemenata na elektrokemijsko ponašanje legure (pasivnost, korozija i transpasivnost) istraživana je *in situ* u *in vitro* uvjetima u Hanksovoj otopini. Pokazano je da anodna oksidacija omogućava specifičnu površinsku funkcionalizaciju legure i njezinu visoku korozijsku otpornost, određujući tako biokompatibilnost materijala i primjenjivost implantata. Duboko razumijevanje elektroničkih (poluvodičkih) svojstava pasivnih filmova anodno formiranih na CoCrMo leguri potrebno je za predviđanje dugoročne korozijske otpornosti implantantnih materijala u simuliranim tjelesnim tekućinama. Mott-Schottkyjeva analiza primijenjena je za ispitivanje elektroničkih svojstava pasivnih filmova formiranih na leguri i čistom kromu (kao rezultat pasivnosti legura "nalik kromu"). Otkriveno je da se oba filma ponašaju kao poluvodiči p-tipa, pokazujući isti potencijal ravnih vrpca E_{FB} i vrijednosti gustoće akceptora, N_A . Za leguru je niža gustoća akceptora N_A , koja je rezultat točkastih defekata i/ili nestehiometrije filma, objašnjena interakcijom kromovih(III) vakancija s visoko nabijenim Mo ionima segregiranim u filmu tijekom anodne polarizacije. Ta kompleksacija dovodi do povećanja elektronske vodljivosti površinskog filma i zauzvrat do povećanog otpora legure prema općoj koroziji i jamičastoj koroziji.¹⁵

Nadalje, istraživana su dva načina formiranja zaštitne prevlake od nikla na površini magnezijeve AZ91D legure: elektrodepozicijom i kemijskim taloženjem.¹⁶ U tu svrhu upotrijebljeni su ekološki prihvatljivi elektroliti. Dva su osnovna razloga za poteškoće koje se javljaju kod oba načina formiranja zaštitne prevlake od nikla na površini magnezijevih legura. Prvi je mikrostruktura magnezijeve AZ91D legure, tj. njezina heterogenost, koja može izazvati galvanSKU koroziju. Stoga je postizanje visokokvalitetne prevlake na magnezijevim legurama konvencionalnim metodama teško ili čak nemoguće jer su korozija podloge i formiranje zaštitne prevlake dvije istodobne konkurentne reakcije. To se može prevladati primjenom postupaka predobrade specifičnih za svaku vrstu magnezijeve legure. Drugi razlog je iznimno visoka kemijska reaktivnost magnezija i magnezijevih legura, što rezultira stvaranjem oksidno/hidroksidnog sloja koji negativno utječe na prijanjanje prevlake. Rastuća zabrinutost za zaštitu okoliša dovela je do koncepta formiranja predobradnog sloja upotrebom netoksičnih i ekološki prihvatljivih spojeva. U ovom radu predobradni sloj alkilfosfonske kiseline je, prije kemijskog taloženja nikla, siliran alkoholnom otopinom γ -aminopropiltrioksilana (APTES).

Otpornost na koroziju zaštićene legure određena je u kloridnom mediju primjenom odgovarajućih elektrokemijskih tehnika, dok je karakterizacija površine provedena visoko sofisticiranim površinsko-analitičkim metodama. Rezultati impedancijskih mjerenja pokazali su da je kemijski formiran film nikla deblji, manje porozan i korozijski otporniji od elektrokemijski formiranog, što sugerira da predobrada AZ91D legure ekološki prihvatljivim predobradnim slojem, temeljenim na DPPA (dodecilsfosfonska kiselina) i APTES, ima velik i obećavajući potencijal za primjenu.

Jedna od metoda kojom je pomoću različitih organskih kiselina (karboksilnih i fosfonskih) modificirana površina materijala na bazi magnezija (Mg i Mg-legura (AZ91D)) bilo je vezivanje metodom agregacije i rasta (T-BAG). U radu Škugor Rončević et al.¹⁷ karakterizirani su kovalentno vezani SAM-ovi organskih kiselina formirani na nativnoj (na zraku spontano pasiviranoj) površini Mg i Mg legure (AZ91D). Također su, za dobivanje uvida u strukturna i elektronska svojstva zaštitnog filma, primijenjene metode kvantno molekularnog modeliranja (poluempirijskog izračuna). Prednost T-BAG metode je u tome što se organske funkcionalne skupine mogu izravno prenijeti na površinu supstrata bez prethodne aktivacije površine ili primjene visokog tlaka. Dobiveni rezultati ukazuju na povoljan učinak modifikacije formiranjem samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina T-BAG metodom na korozijska svojstva materijala na bazi magnezija, posebno slojeva oktaedilsfosfonske kiseline.

Budući da prevlaka s kalcijevim fosfatom poboljšava vezu metalnog implantata i kosti, a samoorganizirajući monoslojevi organskih kiselina mogu inducirati rast kalcijeva fosfata (bioaktivnost), u tu svrhu proučavan je samoorganizirajući monosloj organske kiseline (stearinska, SA kiselina /oktaedilsfosfonska, ODPa kiselina) formiran na površini Mg legure koji je dodatno modificiran elektrodeponiranim hidroksiapatitnom prevlakom. Istraživanje je otkrilo da SAM organske kiseline CaP (hidroksiapatit) rast olakšava privlačenjem Ca^{2+} iona na površinu Mg legure te da fosfonska, $-\text{PO}_4\text{H}_2$ skupina pokazuje jaču sposobnost nukleiranja precipitata kalcijeva fosfata od karboksilne, $-\text{COOH}$ skupine. Barijerna svojstva Mg legure znatno može povećati SAM organske kiseline formiran na površini legure, koji je dodatno modificiran elektrodeponiranim biokeramičkom hidroksiapatitnom prevlakom.¹⁸

2.1.3. Katalitička svojstva materijala

Cilj istraživanja bio je ispitivanje elektrokatalitičkih svojstava različitih modifikacija niklovih katoda za reakciju evolucije vodika (HER) u otopini NaOH. Istraživane su grubo zrnate polikristalinične katode sirovog Ni, pjene Ni (3D Ni), elektrodeponiranog Ni (ed-Ni) te nanokristalizirani Ni (nc-Ni). Prema rezultatima voltametrijе i elektrokemijske impedancijske spektroskopije, unutarnja reaktivnost polikristalnih Ni-katoda, ispitivana za HER, povećava se kako slijedi: ed-Ni < 3D Ni < sirovi Ni < nc-Ni. Nanočestice kristalnog nikla prosječne veličine zrna $d = 17$ nm u nc-Ni katalizatoru iniciraju adsorpciju vodikovih vrsta, dok interkristalni volumen (iznosi 39 %) djeluje kao akceptor tih vrsta. Najveća katalitička reaktivnost ncNi katoda rezultat je njihovih povoljnih mikrostrukturnih svojstava.¹⁹

Osim nikla, istraživana je i katalitička aktivnost kobalta te legure $\text{Ni}_{57.3}\text{Co}_{42.7}$ prema reakciji razvijanja vodika u otopini NaOH. Legura pokazuje bolju katalitičku aktivnost od Co, ali manju od Ni.²⁰

Anorganski poluvodički spojevi prijelaznih metala u fokusu su interesa kao potencijalni fotokatalizatori u održivim tehnologijama konverzije energije i zaštite okoliša. Unatoč velikom broju istraživanja u području fotokatalize, još uvijek postoji problem dizajniranja fotokatalitičkih sustava visoke djelotvornosti za pročišćavanje voda. Za rješavanje problema potrebno je razviti koncept temeljem kojeg bi bilo moguće predložiti osmišljenu konstrukciju poluvodičkog fotokatalizatora s povećanom fotokatalitičkom učinkovitosti i stabilnosti samog fotokatalizatora u kontaktu s vodenim medijem. U ovom radu definirani su potrebni uvjeti koji osiguravaju uzajamnu povezanost između termodinamičkih karakteristika komponenata fotokatalitičkog sustava i energetske kompatibilnosti procesa u kojima se dobivaju slobodne radikalske vrste nužne za odvijanje fotokatalitičkih procesa degradacije organskih onečišćivača. S namjerom razvoja toga koncepta konstruirani su energija-vrpce dijagrami, za poluvodički fotokatalizator n- Bi_2S_3 i ko-katalizator n- Bi_2O_3 , koristeći se rezultatima poluvodičkih parametara dobivenih Mott-Schottkyjevom i Kubelka-Munkovom analizom. Pri osvjetljavanju fotokatalizatora Bi_2S_3 , koji uz širinu zabranjene zone od 1,4 eV apsorbira u vidljivom dijelu Sunčeva spektra, usporedno s fotokatalitičkom pretvorbom organskih onečišćivača do željenih produkata, odvijaju se i deaktivacijski procesi. Kako bi se spriječili ti neželjeni procesi, kao što je rekombinacija svjetlom generiranih elektrona i šupljina, fotokatalitički sustav mora biti kompleksniji. Stoga je kao ko-katalizatorski materijal upotrijebljen Bi_2O_3 , poluvodič široke zabranjene zone od 2,8 eV koji može sudjelovati u tamnom periodu fotokatalitičkog procesa. Deaktivacija katalizatora izbjegnuta je prijelazom elektrona između vodljivih vrpca poluvodičkog katalizatora i ko-katalizatora.²¹

2.2. Elektroanalitička istraživanja

2.2.1. Razvoj potenciometrijskih metoda za određivanje teških metala

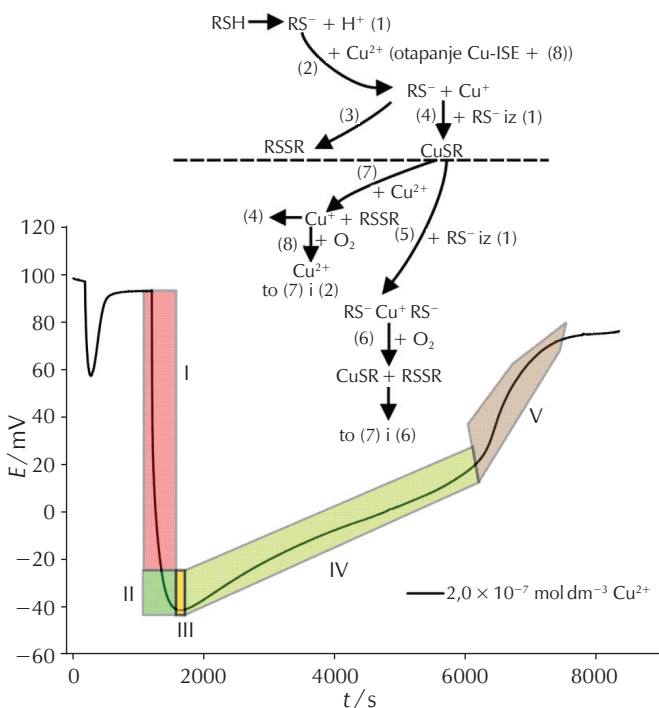
Zbog široke uporabe bakra u industriji, njegovoj prisutnosti u prirodnim vodama, važnosti bakra u procesima koji se odvijaju u biološkim sustavima te njegova utjecaja na pojavu nekih bolesti kod čovjeka (Wilsonova bolest), razvoj brzih i točnih tehnika i metoda za njegovo određivanje predstavlja stalni izazov. Stoga se u Zavodu znanstveni interes, osim onoga usmjerenog na gore opisana istraživanja, proširuje i na elektrokemijska istraživanja, kojima je svrha razvoj novih potenciometrijskih senzora (ionsko-selektivnih elektroda) i metoda za određivanje bakrovih(II) kationa u vodenom mediju. Ta su se istraživanja odvijala u dva smjera: razvoj ionsko-selektivnih elektroda temeljenih na tekućoj polimernoj membrani i razvoj ionsko-selektivnih elektroda temeljenih na kristalnim membranama. Razvoj ionsko-selektivnih elektroda, temeljenih na "tekućoj" polimernoj membrani, odvijao se u smjeru sinteze i inkorporacije novih neutralnih molekularnih receptora (ionofora) u kompleksnu polimernu matricu. Kao rezultat tih istraživanja sintetizirano je nekoliko polidentantnih li-

ganada, koji su upotrijebljeni kao selektivne ionofore za bakrove(II) katione u kompleksnoj poli(vinil)klorid (PVC) matrici. Prva sintetizirana molekula upotrijebljena u tu svrhu bio je *S,S'*-bis(2-aminofenil)etanbis(tioat). Ta je molekula inkorporirana u "tekuću" PVC matricu te testirana kao ionofora u mokrofaznoj izvedbi potenciometrijskog senzora.²² Razvijeni potenciometrijski senzor bio je selektivan na bakrove(II) katione u prisutnosti drugih metalnih kationa, osim živinih(II) kationa. Pripravljeni senzor uspješno je primijenjen u potenciometrijskim titracijama. Na osnovi tog istraživanja provedene su dodatne modifikacije molekularnog receptora, u svrhu još boljih analitičkih performansi potenciometrijskog senzora. Kao rezultat, razvijeni je molekularni receptor 1,2-di-(*o*-salicilaldiminofenil)io) etan (Schiffova baza). Taj molekularni receptor upotrijebljen je kao ionofora u "tekućoj" polimernoj membrani, u mokrofaznoj izvedbi potenciometrijskog senzora te su kao rezultat dobivene znatno bolje analitičke performanse nego u slučaju *S,S'*-bis(2-aminofenil)etanbis(tioata).²³ S obzirom na to da mokrofazni kontakt nosi mnoga ograničenja, poput nemogućnosti minijaturizacije senzora te uporabe unutarnje referentne elektrode s unutarnjom referentnom otopinom, što znatno komplicira samu izvedbu senzora, naredni korak u razvoju ionsko-selektivnih elektroda za bakrove(II) katione kretao se u smjeru izvedbe potenciometrijskog senzora s čvrstofaznim kontaktom. Imajući u vidu da kod čvrstofaznog kontakta postoje mnogi problemi vezani za termodinamičku stabilnost na dodirnoj površini selektivna membrana | čvrsta elektroda (pa time i elektrokemijske performanse senzora), koja se manifestira nestabilnošću standardnog potencijala i problema pretvorbe ionske u električnu vodljivost, ta su istraživanja ponajprije bila usmjerena ka rješavanju navedenih problema. Inkorporacijom sloja, sastavljenog od smjese ugljikove tinte i "tekuće" polimerne membrane, između ugljikove elektrode i selektivne "tekuće" polimerne membrane, uočeno je znatno poboljšanje u stabilnosti odziva. Rezultati elektrokemijskih impedancijskih mjerenja sugerirali su da taj međusloj znatno snižava električni otpor na dodirnoj površini i olakšava prijelaz iz ionske u električnu vodljivost. Kao ionsko-selektivna "tekuća" membrana poslužila je ona temeljna na 1,2-di-(*o*-salicilaldiminofenil)io)etanu.²⁴

Razvoj ionsko-selektivnih elektroda, temeljenih na kristalnim membranama, u svrhu potenciometrijskog određivanja bakrovih(II) kationa, temeljio se na sintezi različitih srebro-bakrovih sulfida.²⁵ Promjenom uvjeta pri pripravi tih anorganskih materijala sutalozanjem metalnih soli i natrijeva sulfida, sintetizirana su tri ternarna sulfida različitog sastava. Sastav sulfida određen je XRD analizom. Kod analiziranih materijala utvrđena je prisutnost $Ag_{1.2}Cu_{0.8}S$, Ag_3CuS_2 (jalpait), $AgCuS$, $CuAgS$ (stromeyerite), dok su neki materijali u svojem sastavu imali i metalno srebro. Pripravljeni materijali uspješno su upotrijebljeni za potenciometrijsko određivanje bakrovih(II) kationa kao ionsko-selektivne elektrode s kristalnom membranom i čvrstofaznim kontaktom. Nadalje, procesi na dodirnoj površini analitičke elektrode proučavani su EIS-om te je utvrđena neovisnost elektroanalitičkog odziva o difuziji, ali i njegova ovisnost o procesima prijenosa naboja na dodirnoj površini. Tako je mjerno područje elektroda u kojima je bilo prisutno metalno srebro bilo uže od mjernog područja onih bez metalnog srebra.

2.2.2. Razvoj elektroanalitičkih metoda za određivanje biomolekula i vodikova peroksida

Uporabom ionsko-selektivnih elektroda s kristalnom membranom za određivanje bakrovih(II) kationa u monitoringu "samoooksidacije" cisteina, u prisutnosti bakrovih(II) kationa, moguće je dobiti sliku oksidacijskih procesa vezanih za pojavu poznatu pod nazivom "samoooksidacija" cisteina u prisutnosti bakrovih(II) kationa kao katalizatora, u stvarnom vremenu. Rezultati tih istraživanja²⁶ mogu biti vrlo korisni u praćenju biokemijskih procesa gdje sudjeluje cistein ili peptidi koji ga sadržavaju. Prednost tog pristupa je u jednostavnosti, cijeni, mogućnosti minijaturizacije i *in situ* praćenju kinetike raznih metaboličkih procesa.

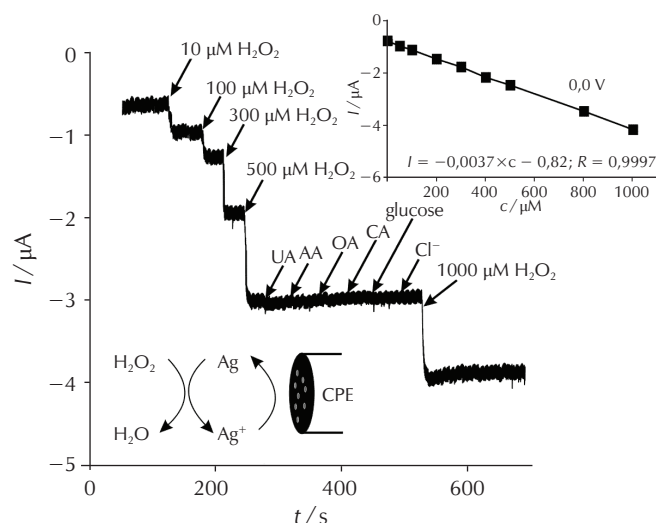


Slika 3 – Dinamički odziv komercijalne ISE selektivne na Cu(II) na dodatak cisteina ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) u prisutnosti Cu(II) kationa u ispitivanoj otopini, zajedno s predloženim mehanizmom "samoooksidacije" cisteina

Fig. 3 – Dynamic response of commercial Cu(II)-ISE on addition of cysteine ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) in the presence of Cu(II) in working solution. Inset: Proposed mechanism of "self-oxidation" of cysteine

Imajući u vidu potencijal ternarnih sulfida, koji sadržavaju bakrove(II) katione i srebrove(I) katione, da reagiraju s tioaminokiselinama, neki od materijala pripravljeni u razvoju ionsko-selektivnih elektroda s kristalnom membranom uspješno su elektrokemijski karakterizirani u prisutnosti esencijalne tioaminokiseline, L-cisteina.²⁷ Kao krajnji rezultat te karakterizacije razvijena je jednostavna i robusna metoda za amperometrijsko određivanje L-cisteina. Pripravljeni materijali upotrijebljeni su kao modifikatori u izradi elektroda od ugljikove paste te su elektrokemijski karakterizirani u prisutnosti vodikova peroksida.²⁸ Cilj ovih

istraživanja bio je rasvijetliti mehanizam redoks-reakcije odgovorne za nastanak elektroanalitičkog signala. Nastanak elektroanalitičkog signala kod elektroda koje u sebi sadrže srebro uglavnom se pripisuje elektrokatalitičkom djelovanju srebra kod katodne redukcije vodikova peroksida. Rezultati dobiveni tim istraživanjem bacaju sasvim novo svjetlo na mehanizam katodne redukcije vodikova peroksida na elektrodama temeljenim na srebru. Predložen je jednostavan mehanizam redukcije srebrovih(I) kationa, prethodno nastalih kemijskom oksidacijom srebra vodikovim peroksidom. Taj kemijsko-elektrokemijski (CE) mehanizam otkriven je zahvaljujući medijatorima temeljenim na srebro-bakrovim ternarnim sulfidima s prisutnim intrinzičnim srebrom. Rezultati tog istraživanja doveli su do razvoja amperometrijskog senzora za vodikov peroksid, s vrlo niskim radnim potencijalom, čime se znatno smanjuje utjecaj interferirajućih tvari. Amperometrijski senzor uspješno je upotrijebljen za određivanje vodikova peroksida u realnim uzorcima (otopina za dezinfekciju kontaktnih leća).



Slika 4 – Dinamički odziv elektrode od ugljikove paste, modificirane s ternarnim sulfidom s intersticijski prisutnim srebrom, na vodikov peroksid u prisutnosti interferirajućih vrsta, zajedno s pripadajućom krivuljom umjeravanja

Fig. 4 – Dynamic response of carbon paste electrode modified with ternary sulphide containing intrinsic silver upon addition of hydrogen peroxide in the presence of interfering species. Insets: Corresponding calibration curve and proposed reaction mechanism of determination

Djelatnici Zavoda svoj znanstveni rad uspješno usmjeravaju i na modifikaciju elektroda (temeljenih na ugljikovim materijalima), u svrhu razvoja novih elektroanalitičkih metoda za određivanje odabranih biomolekula. Važnost cisteina u biokemijskim procesima, ishrani, kozmetičkim i farmaceutskim pripravcima te okolišu aktualizira njegovo određivanje u raznim uzorcima. Imajući u vidu njegovu ulogu (kao i njegovih derivata) u dijagnostici raznih bolesti i poremećaja poput poremećaj rasta kod djece, depigmentacije kose, oštećenja jetra te nastanku Parkinsonove i Alzheimerove bolesti, ne čudi stalni razvoj novih tehnika i metoda za njegovo određivanje u raznim medijima. Zbog

prisutnosti tiolne skupine u svojoj strukturi cistein i njegovi derivati pokazuju velik afinitet prema živi, što je iskorišteno u razvoju polarografskih metoda u svrhu njegova određivanja. S obzirom na ograničenja žive (otrovnost), kao okolišno prihvatljiva alternativa, početkom ovog tisućljeća istraživanja su usmjerena na razvoj elektroda modificiranih s bizmutom. To ne čudi ako se zna sličnost u kemijskom i elektrokemijskom ponašanju žive i bizmuta. Na osnovi tih saznanja, u Zavodu su intenzivirana istraživanja usmjerena ka modifikaciji, mehanizmu nukleacije katodnog izlučivanja bizmuta, morfološkoj i elektrokemijskoj karakterizaciji pripremljenih bizmutom modificiranih elektroda te na kraju i uporabi tako pripremljenih elektroda za elektroanalitičko određivanje biomolekula. Zbog svojih prednosti nad ostalim elektrodama od ugljikovih materijala, poput nižih kapacitivnih struja, povećanja prijenosa mase ka elektrodi, brze uspostave ravnoteže i malog omskog otpora, kao supstrat za modifikaciju bizmutom upotrijebljene su elektrode od ugljikovih vlakana. Tako pripravljene modificirane mikroelektrode upotrijebljene su za voltametrijsko određivanje tiolnih biomolekula; L-cisteina i N-acetil cisteina metodom katodnog otapanja s pravokutnim signalom pobude.²⁹ Proučavan je mehanizam nukleacije bizmuta na različitim vrstama elektroda (elektroda od ugljikovih vlakana, elektroda od staklastog ugljika te grafitna elektroda), sve u svrhu optimiranja uvjeta izlučivanja bizmuta za dobivanje modificirane film-elektrode sa slojem bizmuta primjenjive u elektroanalitičke svrhe.³⁰ Cilj istraživanja bio je razvoj metodologije izrade bizmutovih film-elektroda elektrodepozicijom bizmuta na supstrate različitih ugljikovih materijala (staklasti ugljik, grafit i ugljikova mikrovlakna). Filmovi bizmuta dobiveni pri pH 4 u acetatnom puferu i u prisutnosti kompleksirajućeg agensa (EDTA) pokazali su izvrsna elektrokatalitička svojstva u odnosu na filmove dobivene iz otopine dušične kiseline. Analiza filmova s pretražnim elektronskim mikroskopom u kombinaciji s EIS-om otkrila je da su filmovi dobiveni iz dušične kiseline porozniji, pa time i nestabilniji te je uočena i slabija prekrivenost površine elektrode. Zbog toga su za određivanje glutaciona i folne kiseline upotrijebljene elektrode od staklastog ugljika modificirane bizmutom elektrodeponiranim iz blago kisele otopine koja sadržava kompleksirajući agens.³¹

Metodologije razvijene u tim radovima pokazale su izvrsna reproducibilnosti, visoke osjetljivosti, niske granice detekcije i široka linearna područja primjene u elektroanalizi navedenih organskih vrsta.

Literatura References

1. M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, R. Babić, N. Radić, Corrosion resistance of amorphous aluminium-molybdenum alloys in an acidic chloride environment, *Corros. Sci.* **52** (2010) 352–359, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.021>.
2. M. Metikoš-Huković, I. Škugor, Z. Grubač, R. Babić, Complexities of corrosion behaviour of copper-nickel alloys under liquid impingement conditions in saline water, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3123–3129, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.066>.
3. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Corrosion behavior of the filmed copper surface in saline water under static and jet impingement conditions,

- Corrosion **68** (2012) 025002-1-025002, doi: <https://doi.org/10.5006/1.3683224>.
4. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor, Z. Grubač, Copper-nickel alloys modified with thin surface films: Corrosion behaviour in the presence of chloride ions, *Corros. Sci.* **53** (2011) 347–352, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.041>.
 5. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Corrosion resistance of copper-nickel alloy under fluid jet impingement, *Desalination* **276** (2011) 228–232, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.056>.
 6. M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, S. Omanović, Change of *n*-type to *p*-type conductivity of the semiconductor passive film on N-steel: Enhancement of the pitting corrosion resistance, *J. Serb. Chem. Soc.* **78** (2013) 2053–2067, doi: <https://doi.org/10.2298/JSC131121144M>.
 7. M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Z. Petrović, N. Lajci, High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution, *Corros. Sci.* **53** (2011) 2176–2183, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.039>.
 8. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Surface Modifications of the Mg Alloy by Self-Assembled Monolayers of Fatty Acids, *ECS Trans.* **41** (2012) 81–91, doi: <https://doi.org/10.1149/1.3692438>.
 9. Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš-Huković, R. Babić, R. Peter, M. Petravić, Surface modification of biodegradable magnesium alloys, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) C253–C258, doi: <https://doi.org/10.1149/2.047206jes>.
 10. Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, M. Petravić, R. Peter, Functionalization of biodegradable magnesium alloy implants with alkylphosphonate self-assembled films, *Mater. Sci. Eng. C* **33** (2013) 2152–2158, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.028>.
 11. I. Škugor Rončević, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D alloy for biodegradable implant application, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** (2014) 5907–5923.
 12. M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Zoran, M. Petravić, R. Peter, Potential assisted formation and characterization of hydroxyapatite coatings on biodegradable magnesium alloys, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) H674–H680, doi: <https://doi.org/10.1149/2.021310jes>.
 13. Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, Electrocrystallization, growth and characterization of calcium phosphate ceramics on magnesium alloys, *Electrochim. Acta* **109** (2013) 694–700, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.095>.
 14. Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš-Huković, Corrosion properties of the Mg alloy coated with polypyrrole films, *Corros. Sci.* **102** (2017) 310–316, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.022>.
 15. M. Metikoš-Huković, J. Katić, Z. Grubač, I. Škugor Rončević, Electrochemistry Of CoCrMo implant in hanks' solution and Mott-Schottky probe of alloy's passive films, *Corrosion* **73** (2017) 1401–1412, doi: <https://doi.org/10.5006/2522>.
 16. I. Škugor Rončević, M. Buzuk, N. Vladislavić, Effective and environmentally friendly nickel coating on the magnesium alloy, *Metals* **316** (2016) 1–16, doi: <https://doi.org/10.3390/met6120316>.
 17. I. Škugor Rončević, N. Vladislavić, M. Buzuk, Surface modifications of the biodegradable magnesium based implants with self-assembled monolayers formed by T-BAG method, *Acta Chim. Slov.* **65** (2018) 698–708, doi: <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4400>.
 18. I. Škugor Rončević, N. Vladislavić, M. Buzuk, M. Buljac, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on Mg alloy modified with organic acid self-assembled monolayers, *J. Chem. Res.* **44** (2020) 212–220, doi: <https://doi.org/10.1177/1747519819895980>.
 19. Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, Nanocrystalline and coarse grained polycrystalline nickel catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energ.* **38** (2013) 4437–4444, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.113>.
 20. Z. Grubač, A. Sesar, Electrocatalytic Activity of the Ni_{57.3}Co_{42.7} Alloy for the Hydrogen Evolution, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 273–278, doi: <https://doi.org/10.5562/cca3174>.
 21. Z. Grubač, J. Katić, M. Metikoš-Huković, Energy-Band Structure as Basis for Semiconductor n-Bi₂S₃/n-Bi₂O₃ Photocatalyst Design, *J. Electrochem. Soc.* **166** (2019) H433–H437, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0481910jes>.
 22. M. Buzuk, S. Brinić, E. Generalić, M. Bralić, Copper(II) ion selective PVC membrane electrode based on 5,5'-bis(2 aminophenyl)ethanebis(thioate), *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 801–806, doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1528-z>.
 23. S. Brinić, M. Buzuk, E. Generalić, M. Bralić, Improving the response of copper(II) selective PVC membrane electrode by modification of N2S2 donor ligand, *Acta Chim. Slov.* **57** (2010) 318–324.
 24. S. Brinić, M. Buzuk, M. Bralić, E. Generalić, Solid-contact Cu(II) ion-selective electrode based on 1,2 di(o-salicylaldiminophenylthio)ethane, *J. Solid State Electrochem.* **16** (2012) 1333–1341, doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1528-z>.
 25. S. Brinić, M. Buzuk, M. Bralić, M. Buljac, D. Jozić, Cu(II) ion-selective electrode based on mixed silver-copper sulfide: Phase structure and electrochemical properties, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 5217–5230.
 26. M. Buzuk, Slobodan Brinić, N. Vladislavić, M. Bralić, M. Buljac, I. Škugor Rončević, Real-time monitoring of "self-oxidation" of cysteine in presence of Cu²⁺: Novel findings in the oxidation mechanism, *Monatsh. Chem.* **147** (2016) 359–367, doi: <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1577-6>.
 27. N. Vladislavić, I. Škugor Rončević, M. Buljac, S. Brinić, D. Krivić, M. Buzuk, Electroanalytical determination of cysteine using the electrodes based on ternary silver-copper sulphides, *Sensors* **8** (2018) 3753, doi: <https://doi.org/10.3390/s18113753>.
 28. M. Buljac, D. Krivić, I. Škugor Rončević, N. Vladislavić, J. Vukadin, M. Buzuk, Voltammetric behaviour and amperometric sensing of hydrogen peroxide on a carbon paste electrode modified with ternary silver-copper sulphides containing intrinsic silver, *Monatsh. Chem.* **151** (2020) 511–524, doi: <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02588-4>.
 29. S. Brinić, N. Vladislavić, M. Buzuk, M. Bralić, M. Šolić, Bismuth film random array carbon fiber micro electrodes for determination of cysteine and N-acetyl cysteine, *J. Electroanal. Chem.* **705** (2013) 86–90, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.07.031>.
 30. N. Vladislavić, S. Brinić, Z. Grubač, M. Buzuk, Study of Bismuth film Formation on Different Carbon Based Electrodes for Possible Applicability in Electroanalytical Determination of Cysteine, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** (2014) 6020–6032.
 31. N. Vladislavić, M. Buzuk, S. Brinić, M. Buljac, M. Bralić, Morphological characterization of *ex situ* prepared bismuth film electrodes and their application in electroanalytical determination of the biomolecules, *J. Solid State Electrochem.* **20** (2016) 2241–2250, doi: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-016-3234-3>.

SUMMARY

Scientific Research Activities of the Department of General and Inorganic Chemistry in the Period 2010–2020

*Ivana Škugor Rončević, Nives Vladislavić, Zoran Grubač, Slobodan Brinić, and Marijo Buzuk**

Since the establishment of the Department of General and Inorganic Chemistry in 1961, at the Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, its scientific interest and investigations were focused toward electrochemical research. Consequently, electrochemistry became the backbone of the scientific research and development of the Department. In the last 10 years, scientific interest has been focused on the influence of alloying elements on design of corrosion resistance materials, as well as biofunctionalisation of biodegradable and biocompatible metal-based implants. In addition, development of various electroanalytical methods based on modified electrodes as sensing part of sensors, have been in focus in the recent period. The developed sensors were used for determination of heavy metals or biomolecules.

Keywords

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, electrochemistry, corrosion, materials, electroanalysis

*University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Ruđera Boškovića 35
21 000 Split, Croatia*

*Review
Received May 29, 2020
Accepted July 2, 2020*